

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09D 133/00, B05D 1/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/15597
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05810		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1998 (12.09.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 41 554.7 20. September 1997 (20.09.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasurstrasse 1, D-48165 Münster (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, D-48282 Emsdetten (DE). SAPPER, Ekkehard [DE/DE]; Austrasse 55, D-97222 Rimpar (DE). WIEMANN, Gudrun [DE/DE]; Annettestrasse 16, D-48291 Telgte (DE). WIEMANN, Reinhard [DE/DE]; Annettestrasse 16, D-48291 Telgte (DE).			
(74) Anwalt: MÜNCH, Volker; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).			

(54) Title: HARDENABLE COATING COMPOSITION**(54) Bezeichnung:** HÄRTBARE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG**(57) Abstract**

The invention relates to a hardenable coating composition containing: (A1) one acrylate polymer based on 30 to 60 wt. % C₁-C₈-alkyl (meth)acrylate- monomers, 30 to 60 wt. % vinyl aromatic monomers and 0.5 to 10 wt. % (meth)acrylic acid; (A2) at least one non-associative acting concentrator which contains one acrylate copolymer based on (C₁-C₆)-alkyl (meth)acrylate and (meth)acrylic acid; (A3) at least one reactive group for a poly(meth)acrylate resin containing isocyanate, said resin differing from (A1); and (B) at least one cross-linking agent.

(57) Zusammenfassung

Basisbeschichtungszusammensetzung, die als Bindemittel (A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und (A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält, (A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz, das von (A1) verschieden ist und (B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	MX	Mexiko	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Härtbare Beschichtungszusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine härtbare Beschichtungszusammensetzung, die (A1) mindestens eine Poly(meth)acrylatdispersion, (A2) mindestens ein Rheologiehilfsmittel, (A3) mindestens eines reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharzes und (B) mindestens eines Vernetzungsmittels, enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel im Bereich der Autoreparaturlackierung.

Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur Lackierung von Fahrzeug- und insbesondere Automobilkarosserien bekannt, bei denen das Substrat in der Regel zuerst mit einem Elektrotauchlack und/oder Steinschlagzwischengrund bzw. einer Füllerschicht beschichtet wird und anschließend unter Verwendung mindestens eines ein Pigment enthaltenden Lackes eine Basislackschicht aufgebracht wird und diese Basislackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird. Die so erhaltene ein- bzw. mehrschichtige Lackierung wird anschließend eingearbeitet.

Als transparente Lacke, die auf die Basislackschicht aufgebracht werden können, werden seit einigen Jahren Pulver- bzw. Pulverslurry-Klarlacke eingesetzt. Diese Pulverlacke haben den Vorteil, daß sie sich gut auf das Substrat aufbringen lassen. Die Verträglichkeit der Pulver- bzw. Pulverslurry-Klarlacke mit den üblicherweise eingesetzten Basislacken auf wäßriger Basis ist jedoch begrenzt. Der Einsatz von Pulverlacken auf den Wasserbasislakken führt beim Trocknen häufig zu einem "Cracking", das bedeutet, daß in der Basislackschicht kleine Risse auftreten, wodurch das Gesamterscheinungsbild der Lackierung beeinträchtigt wird.

Aus DE 196 52 842 A1 ist eine Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche bekannt, bei dem für die Basisbeschichtung eine wässrige Polymerdispersion aus Acrylatpolymeren auf der Basis von C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, vinylaromatischen Monomeren und (Meth)acrylsäure sowie ein nicht-assoziativ wirkender Verdicker eingesetzt sind. Als Zusatzmittel werden weitere wasserverdünnbare Harze verwendet, wobei als Komponenten neben Aminoplastharzen und Polyester auch Polyurethane allgemein, speziell acrylierte Polyurethane und urethanische Acrylate mit dem Ziel vorgesehen sind, lacktechnische Eigenschaften wie die Haftung zu verbessern oder als Anreibebarze für Pigmente zu dienen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Basisbeschichtzungszusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die mit Pulver- bzw. Pulverslurry-Klarlacken gut verträglich ist und während des Trocknungsvorganges keine Risse bildet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine Basisbeschichtungszusammensetzung, die als Bindemittel

- 20 (A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat- Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
- (A2) mindestens einen nicht- assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält,
- 25 (A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz, das von A1 verschieden ist und
- (B) mindestens ein Vernetzungsmittel

enthält.

30 Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäße härtbare Beschichtungszusammensetzung sich hervorragend als Basisbeschichtungszusammensetzung bei der Automobillackierung eignet, die sowohl auf den üblichen Steinschlagzwischengrund bzw. auf eine Füllerschicht

als auch auf einen weiteren Wasserbasislack aufgebracht werden kann und anschließend mit einem Pulver- bzw. Pulverslurry-Klarlack überlackiert werden kann, ohne daß eine Rißbildung in der fertigen Lackierung beobachtet wird.

- 5 Die Acrylatdispersion der Komponente (A1) kann als C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten die linearen und verzweigtketten Derivate enthalten, wobei Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl- und iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl- und iso-Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat bevorzugt sind. Als weitere Monomere können auch (Meth)acrylamid-Monomere und deren
10 Derivate enthalten sein.

Als vinylaromatische Monomere, die als Monomereinheiten im Acrylat-Polymer der Komponente (i) vorliegen, können z.B. Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol genannt werden.

- 15 Das Acrylat-Polymer kann nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise Emulsionspolymerisation, hergestellt werden. Vorzugsweise wird das Acrylat-Polymer in Form einer Dispersion eingesetzt. Während des Herstellverfahrens wird das Mengenverhältnis zwischen den
20 Monomeren und dem Wasser vorzugsweise so eingestellt, daß die resultierende Dispersion einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-%, aufweist und direkt zur Herstellung der Basisbeschichtungszusammensetzung eingesetzt werden kann. Ein besonders geeignetes Acrylat-Polymer ist im Handel als wässrige Dispersion unter der Bezeichnung Acronal 290 D (BASF
25 AG; Ludwigshafen) erhältlich.

Zur Herstellung einer Dispersion des Acrylat-Polymers wird als Emulgator vorzugsweise ein anionischer Emulgator allein oder im Gemisch mit anderen eingesetzt.

- 30 Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalosalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoholen, ferner die Schwefelsäurehalbester von oxethylierten Alkylphenolen oder oxethylierten Alkoholen, vorzugsweise die Alkalosalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit

4 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Mol umgesetzten Nonylphenols, Alkyl - oder Arylsulfonats, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethoxylatsulfat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8 - 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des anionischen Emulgators beträgt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%. Ferner kann zur Erhöhung der Stabilität der wäßrigen Dispersionen zusätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines ethoxylierten Alkylphenols oder Fettalkohols, z.B. ein Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und 4 bis 30 Mol Ethylenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden.

10 Die Glasübergangstemperatur des Acrylatpolymers liegt vorzugsweise zwischen 15°C und 35°C, besonders bevorzugt zwischen 20°C und 25°C.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylatpolymer hat bevorzugt ein Zahlenmittleres Molmasse (Bestimmung: Gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 300.000 bis 1.500.000.

20 Als Verdicker-Komponente A2 in der Basisbeschichtungszusammensetzung werden erfindungsgemäß Acrylat-Copolymere mit nicht-assoziativ wirkenden Gruppen eingesetzt, die als Monomereinheiten (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthalten. Ein bevorzugtes Copolymer enthält als Monomereinheiten (Meth)acrylsäure und mindestens zwei unterschiedliche (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomere. Im Copolymer liegt die (Meth)acrylsäure bevorzugt in Mengen von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 46 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, vor. Das (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomer I ist vorzugsweise in Mengen von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 36 Gew.-% bis 46 Gew.-%, und das (Meth)acrylatpolymer II vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten. Das Rheologiehilfsmittel sollte der Basisbeschichtungszusammensetzung insbesondere bei dem eingesetzten, in der Regel alkalischen pH-Wert die gewünschte Viskosität verleihen. Ein besonders bevorzugter Verdicker ist, wenn er als Dispersion vorliegt, dünnflüssig und

verdickt bei neutralem bzw. basischem pH-Wert. Das Acrylat-Copolymer wird der geeigneterweise als fertige Dispersion eingesetzt. Als Emulgatoren enthalten derartige Dispersionen vorzugsweise Fettalkoholalkoxylate, insbesondere C₈-C₂₂-Fettalkoholethoxylate. Eine besonders geeignete Acrylat-Copolymer-Dispersion ist im Handel unter der Bezeichnung Viscalex HV 30 (Allied Corporation, Groß Britannien) erhältlich.

Der Verdicker ist in der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere etwa 10 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten. Üblicherweise wird der Verdicker als Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 35 Gew.-% eingesetzt.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann noch weitere Verdicker bzw. 15 Rheologiehilfsmittel, wie ionische Schichtsilikate, Xanthan Gum, Diharnstoffverbindungen, Polyurethanverdicker, Bentonit, Wachse sowie Wachscopolymere enthalten.

Als Komponente A3 ist ein mindestens eine reaktive Gruppe für Isocyanat 20 enthaltendes Poly(meth)acrylatharz enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden 25 hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylatharze mit einer OH-Zahl von 70 bis 220 mgKOH/g, insbesondere 90 bis 150 mgKOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 20 mgKOH/g, insbesondere 0 bis 10 mgKOH/g eingesetzt.

Die Poly(meth)acrylatharze der Komponente A3 sind herstellbar nach den üblichen Verfahren, wie beispielsweise der Lösungspolymerisation in Gegenwart eines Initiators und ggf. in Anwesenheit eines Polymerisationsreglers. Die 30 Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 180°C. Als Initiator sind peroxidische Initiatoren, Azoinitiatoren und thermolabile Verbindungen, z.B. auf Basis hochsubstituierter Ethanderivate, geeignet.

- Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von 5 Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thioglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von maximal 10.000, bevorzugt 1.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystrol als Eichsubstanz) aufweisen.
- 10 Zur Herstellung der Poly(meth)acrylatharze der Komponente A3 können alle üblicherweise eingesetzten Monomere eingesetzt werden.
- Zur Herstellung der Poly(meth)acrylatharze der Komponente A3 sind 15 hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Hydroxialkylester α,β -ungesättigter Carbonsäuren mit primären oder sekundären Hydroxylgruppen geeignet. Ist eine hohe Reaktivität des Acrylatcopolymersats erwünscht, können ausschließlich Hydroxialkylester mit primären Hydroxylgruppen eingesetzt werden; soll das Polyacrylat weniger reaktiv sein, können ausschließlich Hydroxialkylester mit sekundären Hydroxylgruppen eingesetzt werden. 20 Selbstverständlich können auch Mischungen von Hydroxialkylestern mit primären Hydroxylgruppen und Hydroxialkylestern mit sekundären Hydroxylgruppen verwendet werden.
- 25 Beispiele für geeignete Hydroxylalkylester α,β -ungesättigter Carbonsäuren mit primären Hydroxylgruppen sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyamylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat und die entsprechende Methacrylate. Als Beispiele für verwendbare Hydroxylalkylester mit einer sekundären Hydroxylgruppe seien 2- 30 Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylate genannt. Selbstverständlich können jeweils auch die entsprechenden Ester anderer α, β -ungesättigter Carbonsäuren, wie z.B. der Crotonsäure und der Isocrotonsäure eingesetzt werden.

Vorteilhaft kann das hydroxylgruppenhaltige Monomer zumindest teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat und durchschnittlich zwei Mol ϵ -Caprolacton sein. Als hydroxylgruppenhaltiges Monomer kann zumindest teilweise auch ein
5 Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit der äquivalenten Menge eines Glycidylesters einer Carbonsäure mit einem tertiären α -Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura[®]" erhältlich. Die Umsetzung der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer
10 Carbonsäure mit einem tertiären α -Kohlenstoffatom kann vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen.

Geeignet sind ferner auch Alkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, beispielsweise Alkylester der (Meth)Acrylsäure, der Croton- und Isocroton- und
15 der Maleinsäure. Als Beispiele für solche Monomere seien Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat und Ethyltriglykol(meth)acrylat
20 genannt.

Auch sind cycloaliphatische Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure geeignet, wie Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert-
25 Butylcyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat und Isobornylmethacrylat. Bevorzugt wird 4-tert-Butylcyclohexylacrylat und/oder 4-tert-Butylcyclohexylmethacrylat eingesetzt.

30 Ferner sind auch vinylaromatische Verbindungen geeignet. Vorzugsweise enthält die vinylaromatische Verbindung 8 bis 9 Kohlenstoffatome je Molekül. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Styrol, Vinyltoluole, α -Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-

Acetamidostyrol und m-Vinylphenol. Bevorzugt werden Vinyltoluole sowie insbesondere Styrol eingesetzt.

5 Weitere geeignete Monomere sind Alkoxyethylacrylate, Aryloxyethylacrylate und die entsprechenden Methacrylate, wie z.B. Butoxyethyl(meth)acrylat und Phenoxyethyl(meth)acrylat sowie Methacrylnitril und Acrylnitril sowie Alkylester von anderen ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie z.B. Alkylester der Croton- und Isocrotonsäure sowie polymerisierbare Vinylether und Vinylester.

10 Als Vernetzerkomponente B kommen insbesondere Polyisocyanate in Betracht. Bei den Polyisocyanaten handelt sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien oder verkappten Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül eingesetzt. Gegebenenfalls können den 15 Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropyonat, Polyacetat und ähnliche.

20 Die verkappten Isocyanate können im Stand der Technik übliche Verkappungsmittel enthalten.

25 Blockierte Polyisocyanate werden insbesondere dann eingesetzt, wenn als Komponente A1 eine Polyacrylatdispersion eingesetzt wird, die mit Ammoniak oder einem Amin neutralisiert wurde, um Nebenreaktionen mit dem Neutralisierungsmittel zu vermeiden. Auf der anderen Seite werden die unblockierten Polyisocyanate insbesondere dann eingesetzt, wenn eine Polyacrylatdispersion eingesetzt wird, die mit einem Alkali- oder 30 Erdalkalihydroxyd neutralisiert wurde.

Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem.

562, 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiiso-cyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dode-candiisocyanat, ω,ω' -Diisocyanatodipropylether, Cyclo-
5 butan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan1,3- und -1,4-diiso-cyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-
-3,5,5-trimethylcyclohexyliso-cyanat("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis(iso-cyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphtha-lin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-4,7-methanohexahydroindan, 1,5-, 2,5-,
10 1,6- und 2,6-Bis(isocyanato)-4,7-methanhexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexa-hydrotoluylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-di-phenylmethandiisocyanat, ω,ω' -Diisocyanato-1,4-diethyl-benzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diiso-cyanato-diphenyl,
4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichloro-phenyl,
15 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diiso-cyanato-3,3'-diphenyl-diphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diiso-cyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanate, wie
2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanato-diphe-
nol)-uretdion, m-Xylylendiisocyanat, Dicyclohexyl-methandiisocyanat,
20 Tetramethylxylylendiisocyanat, aber auch Triisocyanate, wie 2,4,4'-Triisocyanato-diphenyl-ether, 4,4',4"-Triisocyanato-triphenylmethan. Bevor-
zugt werden, ggf. in Kombination mit den obengenannten Polyisocyanaten, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen aufweisende
25 Polyisocyanate eingesetzt. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

30 Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen

und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexa-methylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligo-merisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwen-dung von geeigneten Katalysatoren entstehen, einge-setzt. Die Polyisocyanatkomponente (B) kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genann-ten Polyisocyanate beste-hen.

Die Menge des eingesetzten Vernetzers wird so gewählt, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen des Vernetzers zu den Hydroxylgruppen der Bindemittelkomponente im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt. Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel 15 bis 45 Gew.-% des Acrylatharzes (A), 0 bis 30 Gew.-% der weiteren Bindemittelkomponente und 6 bis 20 Gew.-% des Vernetzungsmittels (B), jeweils bezogen auf das Gesamt-gewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt der Bindemittel- und Vernetzerkomponenten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten ferner ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Diese Lösungsmittel werden üblicherweise in Mengen von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind höher substituierte Aromaten, wie z.B. Solvent Naphtha®, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, ver-schiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höhersiedende aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineralterpentinöl, Tetralin und Dekalin sowie verschiedene Ester, wie z.B. Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Ethyldiglykolacetat u.ä..

Neben dem oben beschriebenen Bindemittel können die härtbaren Beschichtungszusammensetzen weitere, vorzugsweise wasserverdünnbare, Bindemittel enthalten. Die können als zusätzliche Bindemittel und/oder zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuernde Additive dienen. Als Beispiele für solche Bindemittel werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1200, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose

- oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure und von den Komponenten A1 und A3 verschiedene Poly(meth)acrylatharze, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate, wasserlösliche oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Polyurethane oder carboxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylate. Wasserlösliche Polyurethane werden bevorzugt eingesetzt.
- 5
- 10 Als wasserverdünnbares Polyurethanharze können beliebige, handelsübliche Polyurethanharze eingesetzt werden. Bevorzugte Polyurethanharze weisen eine Säurezahl von 10 bis 60 und Zahlen-mittleres Molekulargewicht von 4.000 bis 25.000 auf. Ein Beispiel für ein Polyurethanharz wird in der DE 40 05 961 als Komponente (A) beschrieben.
- 15
- 20 Neben dem oben als Komponente A beschriebenen Bindemittel können die härtbaren Beschichtungszusammensetzungen weitere, vorzugsweise wasserverdünnbare, Bindemittel enthalten. Die können als zusätzliche Bindemittel und/oder zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuende Additive dienen. Als Beispiele für solche Bindemittel werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1200, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure und von den Komponenten A1 und A3 verschiedene Poly(meth)acrylatharze, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate, wasserlösliche oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Polyurethane oder carboxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylate.
- 25
- 30 Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch vernetzte Polymikroteilchen, wie sie z.B. in der EP-A-38 127 offenbart sind, enthalten.

Als Hilfsbindemittel kann das erfindungsgemäße Überzugsmittel auch epoxy-funktionelle und/oder carboxyl-funktionelle Bestandteile enthalten, wie übliche Glycidylverbindungen, wie z.B. Glycidylacrylat oder Glycidymethacrylat. Als carboxyl-funktionelle Vernetzer eignen sich beispielsweise Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül, wobei Dodecan-1,12-disäure bevorzugt eingesetzt wird.

Als weiteres Hilfsbindemittel kann auch Polyvinylalkohol eingesetzt werden. Es wurde festgestellt, daß durch den Zusatz von Polyvinylalkohol in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, die Verträglichkeit mit den auf der Basisbeschichtungszusammensetzung aufgebrachten Deckbeschichtungszusammensetzungen verbessert werden kann. Polyvinylalkohol wirkt Lösemittel-abstoßend, so daß in der Deckbeschichtungszusammensetzung möglicherweise enthaltenes Lösemittel oder andere Komponenten aufgrund der abstoßenden Wirkung des Polyvinylalkhols nicht in die Basisbeschichtungszusammensetzung eindringen und die Farbe verändern können.

Als weitere Vernetzer sind die auf dem Lackgebiet bekannten Vernetzer wie Melamin-Harze einsetzbar, die mit freien OH-Gruppen reagieren können.

Die Basisbeschichtungszusammensetzungen können neben den voranstehend beschriebenen Polymeren noch weitere verträgliche wasserverdünnbare Harze enthalten, wie z.B. Aminoplastharze, Polyester und Polyurethane, die im allgemeinen als Anreibeharze für Pigmente dienen.

Das Hilfsbindemittel und/oder der Vernetzer können in einer Menge bis zu 6 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-% eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 60 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Beschichtungszusammensetzungen. Für Metalliclacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 12 bis 25 Gew.-%. Für unifarbiege Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 14 bis 45 Gew.-%.

- Zur Neutralisierung der Komponenten (A1) und (A2) können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Aminomethylpropanol,
5 Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morphin, N-Alkylmorpholin, eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt. Das wässrige Überzugsmittel wird üblicherweise auf einen pH-Wert zwischen 6 und 9, vorzugsweise 6,5 bis 7,5 eingestellt.
- 10 Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann organische Lösemittel in einer Menge bis zu 15 Gew.-% enthalten. Als organische Lösemittel sind beispielsweise Naphthaline, Benzine und Alkohole geeignet. Als weitere flüssige Komponenten können die erfindungsgemäßen Basislacke Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6,
15 Neopentylglykol und andere Diole, wie Dimethylolcyclohexan, enthalten.
- Als Pigmente kann die Basisbeschichtungszusammensetzung übliche, zur Lackierung von Automobilkarosserien eingesetzte Pigmente enthalten, wie z.B. Effektpigmente sowie organische und anorganische farbgebende Pigmente.
20 Beispiele für geeignete Effektpigmente sind handelsübliche Aluminiumbronzen, die gemäß DE-OS 36 36 183 chromatierten Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen sowie andere übliche Metallplättchen und Metallflockenpigmente sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie z.B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente.
25 Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß u.ä. Beispiele für farbgebende Pigmente auf organischer Basis sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange, Sicotransgelb, Heliogengrün u.ä.
30 Ferner können Korrosionsschutzpigmente, wie z.B. Zinkphosphat, enthalten sein.

Zusätzlich kann die Basisbeschichtungszusammensetzung auch auf dem Gebiet der Lackchemie übliche Füllstoffe enthalten. Hierzu zählen Kieselsäure, Magnesiumsilikat, Titandioxid und Bariumsulfat.

- 5 Der Anteil der Pigmente und Füllstoffe im erfindungsgemäßen Überzugsmittel kann insgesamt 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, betragen. Das Pigment kann in beliebiger Weise zugesetzt werden, z.B. als wäßrige Slurry oder als Paste. Die Pigmente können beispielsweise mit einem Anreibeharz, wie einem Hilfsbindemittel, Dispergierhilfsmittel oder Wasser angerieben werden.
- 10 Bei unifarbenen Lacken ist es bevorzugt, die Pigmente in Dispergierhilfsmittel und Wasser aufzuschlämmen. Werden Aluminium bzw. Flakes eingesetzt, so werden diese ggf. in Lösemittel sowie evtl. einem Gemisch aus Wasser und Netzmittel aufgeschlämmt oder im Hauptbindemittel oder in einem anderen Hilfsbindemittel angerieben.
- 15 Die Menge der Komponente (A1) kann in Abhängigkeit vom eingesetzten Pigment variieren. Sind die Pigmente organische und/oder anorganische farbgebende Pigmente, so ist die Komponente (A) vorzugsweise in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten. Sind die 20 Pigmente Effektpigmente, ist die Komponente (A) vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten.
- Als weitere Komponente kann die Basisbeschichtungszusammensetzung Filmbilbehilfsmittel enthalten. Als Filmbilbehilfsmittel kommen 25 Dicarbonsäuredialkylester, hochsiedende Benzine und Naphthaline in Betracht, die einen Siedepunkt über 100°C, vorzugsweise über 140°C aufweisen.
- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können außerdem übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen 30 auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittel, enthalten. Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind Katalysatoren, Verlaufsmittel, wie Silikonöle, Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxy-funktionelle Dispergiermittel,

Mattierungsmittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel und ggf. Füllstoffe.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung wird auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche aufgebracht. Als Füller kann jeder beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Füller eingesetzt werden.

Nach der Füllerapplikation wird die oben beschriebene Basisbeschichtungszusammensetzung in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten, Rakeln oder Walzen 10 auf das Substrat, wie z.B. Metall, Kunststoff, Holz oder Glas aufgebracht.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann gegebenenfalls vor Aufbringen auf die Füllerschicht noch mit Wasser zur Einstellung des Festkörpergehaltes, 15 Lösungsmittel oder Rheologiehilfsmittel zur Einstellung der anwendungstechnischen Eigenschaften sowie ggf. eine Base zur pH-Regulierung zugesetzt werden. Sollte die Viskosität noch nicht in dem gewünschten Bereich liegen, so kann erneut Rheologiehilfsmittel (A2) oder weiterer Verdicker, ggf. in einer Menge von 0,001 bis 0,006 Gew.-%, bezogen 20 auf den Festkörpergehalt, zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem

- 25 (I) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,
- (II) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
- 30 (III) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingearbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzung
- (A) eine wäßrige Polymerdispersion enthält, die

- (A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
- 5 (A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält,
- (A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz, das von A1 verschieden ist, und
- 10 (B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält.

Die in Stufe (I) auf das Substrat aufgebrachte Basisschicht wird erfindungsgemäß in Stufe (II) mit einer geeigneten transparenten Deckbeschichtung überlackiert. Vor dem Auftragen der transparenten Deckbeschichtung läßt man das Überzugsmittel vorteilhafterweise kurz abdunsten, vorzugsweise 1 bis 15 Minuten, insbesondere 4 bis 8 Minuten, bei einer Temperatur von 60 bis 100°C, vorzugsweise von 70 bis 85°C. Der Zeitraum des Abdunstens hängt von der Temperatur ab und ist über weite Bereiche einstellbar.

Besonders beständige mehrschichtige Überzüge können erhalten werden, wenn das in einer Stufe (I) erhaltene Substrat vor dem Aufbringen der Deckbeschichtung angetrocknet wird, so daß eine ausreichende Verfilmung bzw. Vernetzung vorliegt, so daß Wasser und/oder Lösungsmittel, die ggf. in der in einer Stufe (II) aufgebrachten Deckbeschichtungszusammensetzung enthalten sind, nicht in die Basischicht diffundieren können.

Als transparente Deckbeschichtung können alle üblichen Deckbeschichtungen aufgebracht werden. Bevorzugt werden die auf dem Gebiet der Lackchemie verwendeten Klarlacke, wie z.B. Klarlacke auf Wasser- oder Lösemittelbasis, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke, lösemittelhaltige und wäßrige Zweikomponenten-Klarlacke usw. eingesetzt werden.

Die transparente Deckbeschichtung kann nach üblichen im Stand der Technik bekannten Verfahren aufgebracht werden. Anschließend wird das beschichtete Substrat üblicherweise in einer Stufe (III) in an sich bekannter Weise eingearbeitet.

5

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrschichtig beschichtetes Substrat, wobei der Überzug auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, indem

- (I) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als
10 Basisbeschichtzungszusammensetzung eine wässrige Beschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,
- (II) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
- (III) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingearbeitet wird,
15 dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Basisbeschichtungszusammensetzung
- (A) eine wässrige Polymerdispersion enthält, die
- (A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₆-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
20 (A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält,
- (A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz und
25 (B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält.

30

BeispieleBeispiel 1

A. 56 Teile einer Mischung verschiedener Acrylatdispersionen, enthaltend
5 14 Gew.% Acronal® 290D, 20 Gew.-% eines sek. Acrylats mit einer OH-Zahl
von 50 und 22 Gew.% eines primären Acrylats mit einer OH-Zahl von 56 wurden
zusammen mit 2 Gew.-% Adipinsäurediisobutyester als Cosolvens, 5 Gew.-%
Bunt- und Hilfspigmenten und 0,5 Gew.-% Viscalex® HV 30 durch Zugabe von
10 NN-Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,5 und eine Viskosität von 85
mPas gebracht.

Die Bunt- und Hilfspigmente waren zuvor in üblicher Weise mit einem Teil der
Acrylatdispersionen und einem Netzmittel auf einer Rührwerksmühle bis auf
eine Kornfeinheit von 5 bis 10 µm gemahlen worden.

15 Der Festkörper des erhaltenen Basislackes betrug 34 %.

B. 95 Teile des in A. erhaltenen Basislackes wurden unmittelbar vor der
Applikation mit 5 Teilen einer Mischung aus 60 Teilen Basonat L 8878 und 40
20 Teilen Dimethylsulfoxid versetzt.

Der Lack wurde in an sich bekannter Weise auf ein Substrat aufgebracht. Nach
dem Aushärten konnte der Lack mit beliebigen Klarlacken, einschließlich
Pulverslurryklarlacken, überlackiert und gemeinsam eingearbeitet werden. Die
25 Aushärtung erfolgte gleichmäßig und das fertig lackierte Substrat zeigte einen
guten Glanz.

Beispiel 2

A. Es wurde ein Basislack mit einem Festkörper von 34 Gew.-% wie in
30 Beispiel 1 A hergestellt.

B. 94 Teile des in A. erhaltenen Basislackes wurden unmittelbar vor der
Applikation mit 6 Teilen einer Mischung aus 70 Teilen butanonoxim blockiertem
Isophorondiisocyanat und 30 Teilen 1,2-Propylenglykol versetzt.

Der Lack wurde in an sich bekannter Weise auf ein Substrat aufgebracht. Nach dem Aushärten konnte der Lack mit beliebigen Klarlacken, einschließlich Pulverslurryklarlacken, überlackiert und gemeinsam eingearbeitet werden. Die 5 Aushärtung erfolgte gleichmäßig und das fertig lackierte Substrat zeigte einen guten Glanz.

Patentansprüche

1. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung, die
 - (A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - (A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält,
 - (A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz und
 - (B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält.
- 15 2. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomere der Komponente (A1) Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat eingesetzt werden.
- 20 3. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als vinylaromatische Monomere Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol eingesetzt werden.
- 25 4. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylat-Copolymer der Komponente (A2) als Monomereinheiten (Meth)acrylsäure und mindestens zwei unterschiedliche Acrylatmonomere enthält, wobei die (Meth)acrylsäure bevorzugt in Mengen von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 46 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten ist und das (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomer I vorzugsweise in Mengen von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 36 Gew.-% bis 46 Gew.-%, und das (Meth)acrylatpolymer II vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10

Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten sind.

5. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als für Isocyanat reaktive Gruppen enthaltendes Poly(meth)acrylatharze hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylatharze mit einer OH-Zahl von 70 bis 220 mg/KOH/g und einer Säurezahl von 0 bis 20 mgKOH/g eingesetzt werden.
10. 6. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es von 5 bis 25 Gew.-% Effektpigmente, organische und/oder anorganische fargebende Pigmente enthält.
15. 7. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es organische und/oder anorganische fargebende Pigmente und die Komponente A in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthält.
20. 8. Härtbare Basisbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Effektpigmente und die Komponente A in einer Menge von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthält.
25. 9. Verfahren zur Herstellung eines schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem
 - (I) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,
 - (II) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
 - (III) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingearbeitet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzung

- (A) eine wäßrige Polymerdispersion enthält, die
(A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
(A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält,
(A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz und
(B) mindestens ein Vernetzungsmittel enthält.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als transparente Deckbeschichtungszusammensetzung in Stufe II Klarlacke auf Wasser- oder Lösemittelbasis, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke, lösemittelhaltige und wäßrige Zweikomponenten-Klarlacke eingesetzt werden.

20

11. Mehrschichtig beschichtetes Substrat, wobei der Überzug auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, indem

25

- (I) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,
(II) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
(III) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

30

- dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzung

- (A) eine wäßrige Polymerdispersion enthält, die
(A1) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-%

vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-%
(Meth)acrylsäure und

- 5 (A2) mindestens einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält,
(A3) mindestens ein reaktive Gruppen für Isocyanat enthaltendes Poly(meth)acrylatharz und
(B) mindestens ein Vernetzungsmittel
enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/05810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 09 D 133/00, B 05 D 1/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 09 D, B 05 D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93/07195 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 15 April 1993 (15.04.93), Claims --	1,9,11
A	WO 96/14348 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 17 May 1996 (17.05.96), Claims -----	1,9,11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 1998 (15.12.98)

Date of mailing of the international search report

2 February 1999 (02.02.99)

Name and mailing address of the ISA/

European patent office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 98/05810

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 09 D 133/00, B 05 D 1/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **6**

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

C 09 D, B 05 D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93/07195 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 15. April 1993 (15.04.93), Ansprüche. --	1, 9, 11
A	WO 96/14348 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 17. Mai 1996 (17.05.96), Ansprüche. ----	1, 9, 11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15 Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

02.02.1999

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentdienst 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

PAMMINGER e.h.

ANHANG

zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search Report to the International Patent Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche international relatif à la demande de brevet international n°

PCT/EP 98/05810 SAE 211686

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
WO A1 9307195	15-04-93	AT E 146198 BR A 9206562 CN A 1071184 CZ A3 9400706 DE A1 4132430 DE CO 59207685 DK T3 605481 EP A1 605481 EP B1 605481 ES T3 2097922 JP T2 6506725 SK A3 359/94 US A 5747166 ZA A 9207104	15-12-96 13-12-94 21-04-93 15-12-94 01-04-93 23-01-97 14-04-97 13-07-94 11-12-96 16-04-97 28-07-94 09-11-94 05-05-98 19-03-93
WO A1 9614348	17-05-96	BR A 9509621 DE A1 4439669 EP A1 791025 JP T2 10508338 ZA A 9509032	06-01-98 09-05-96 27-08-97 18-08-98 27-05-96